

1/1 WPAT

(C)Thomson Derwent

Title Buta-1 3-diene oligomerisation in liquid phase with

Patent Data

Patent Family DE1239301 B 0 DW1968-00 *

Priority n° 1962DE-B069757 19621127

Covered countries 1

Publications count 1

Abstract

Basic Abstract

DE1239301 B (a) Cyclic oligomers of (b) buta-1,3-diene are produced in liquid phase, heat of reaction being removed by evaporation of (b), which is condensed and recycled.

Reaction can be carried out continuously for prolonged period without difficulty. Heat exchange is much more effective than with indirect cooling, so that space-time yield can be increased and time of stay shortened.

Temp. can be regulated by addition of (b). Pref. reaction temp. is ca.0-200 deg., esp. 50-150 deg.C. and pressure 0.5-15, esp. 0.8-6 atm., often 1 atm. Ideally pressure corresponds to (b) vapour pressure at condenser temp., in practice it is slightly higher.

Patentee, Inventor

Patent assignee (BADI) BADISCHE ANILIN & SODA FAB AG

Accession Codes

Number 1968-82964P [00]

Codes

Manual Codes CPI: A04-B02 A10-B

Derwent Classes A00

Updates Codes

Basic update code 1968-00

BEST AVAILABLE COPY



AUSLEGESCHRIFT

1 239 301

BIBLIOTHEK
DES DEUTSCHEN
PATENTAMTES

Deutsche Kl.: 12 o - 25

Nummer: 1 239 301

Aktenzeichen: B 69757 IV b/12 o

Anmeldetag: 27. November 1962

Auslegetag: 27. April 1967

1

Es ist eine Reihe von Verfahren zur Herstellung von cyclischen Oligomeren des Butadiens in Gegenwart von Katalysatoren bekannt. Beispielsweise erhält man nach den deutschen Patentschriften 1 050 333 und 1 056 123 Cyclododecatrien durch Trimerisierung des Butadiens mit Hilfe von Titan und Aluminium enthaltenden metallorganischen Katalysatoren. In der belgischen Patentschrift 598 363 wird die Herstellung von 1-Vinylcyclohexen-(3), Cyclooctadien-(1,5), Cyclododecatrien-(1,5,9) sowie von 5-Methyl-heptatrien-(1,3,6) mit Hilfe von Katalysatoren beschrieben, die Metalle der VIII. Gruppe des Periodensystems enthalten.

Man hat derartige Reaktionen auch schon kontinuierlich durchgeführt. So führt man nach dem Beispiel 7 der deutschen Patentschrift 1 050 333 einem Reaktionsgefäß laufend frisches Butadien und frischen Katalysator zu, während das Reaktionsgemisch ebenfalls laufend entnommen wird. Dabei entstehen jedoch überraschend Schwierigkeiten, weil die Abführung der Polymerisationswärme durch Ablagerungen auf den Kühlflächen stark behindert wird. Wegen des schlechten Wärmeübergangs kann man nur geringe Raum-Zeit-Ausbeuten erzielen. Hohe Raum-Zeit-Ausbeuten und damit kurze Verweilzeiten sind aber schon deshalb erwünscht, weil ein im Reaktionsraum »gealterter« Katalysator Nebenreaktionen, insbesondere die Bildung von Polybutadien, begünstigt. Auch entsteht mehr Vinylcyclohexen.

Auch die kontinuierliche Umsetzung von Butadien in einem Schlangenrohr, dem man am einen Ende kontinuierlich Butadien und Katalysator zuführt und von dem man am anderen Ende laufend Reaktionsgemisch abnimmt, hat sich im technischen Maßstab nicht bewährt. An den Rohrwandungen, die gleichzeitig als Kühlflächen dienen, treten nämlich Ablagerungen auf, die einen wirksamen Wärmeaustausch behindern. Die Entfernung dieser Ablagerungen nimmt sowohl bei diesem Verfahren als auch bei der zuvor beschriebenen Arbeitsweise häufig ein Vielfaches der Zeit in Anspruch, die für die eigentliche Produktion zur Verfügung steht.

Bei den Verfahren zur Herstellung von Oligomeren des Butadiens, die in den deutschen Patentschriften 1 097 982 und 1 106 758 beschrieben sind, ist zwar die Bildung unerwünschter Ablagerungen beträchtlich zurückgedrängt, jedoch muß auch hier von Zeit zu Zeit der Betrieb unterbrochen und die Apparatur gereinigt werden.

Es wurde nun gefunden, daß sich die Herstellung von cyclischen Oligomeren des Butadiens-1,3 in flüssiger Phase, bei denen das Butadien-1,3 der am

Verfahren zur kontinuierlichen Herstellung von cyclischen Oligomeren des Butadiens-1,3

Anmelder:

Badische Anilin- & Soda-Fabrik
Aktiengesellschaft, Ludwigshafen/Rhein

Als Erfinder benannt:

Dr. Georg Niemann, Ludwigshafen/Rhein;
Dr. Herbert Müller, Frankenthal;
Dr. Dietmar Wittenberg, Mannheim;
Dr.-Ing. Wilhelm Rühle, Ludwigshafen/Rhein

2

leichtesten flüchtige Bestandteil des Reaktionsgemisches ist und die Reaktionswärme durch Kühlung abgeführt wird, vorteilhaft kontinuierlich durchführen läßt, wenn man die Reaktionswärme durch Verdampfen von Butadien-1,3 abführt, dieses verflüssigt und in die Reaktionszone zurückführt.

Nach dem neuen Verfahren lassen sich exotherme Reaktionen des Butadiens im kontinuierlichen Betrieb auch über lange Zeiten störungsfrei durchführen. Die Abführung der Reaktionswärme wird letzten Endes aus der Reaktionszone in eine außerhalb gelegene Kühlzone verlegt. Dort werden bemerkenswerterweise keine Ablagerungen von Polymeren oder anderen den Wärmeübergang störenden Ablagerungen beobachtet. Die Wärmemengen, die aus der Reaktionszone abgeführt werden können, betragen ein Vielfaches derjenigen, die durch indirekte Kühlung austauschbar sind. Dadurch kann die Raum-Zeit-Ausbeute auf ein Mehrfaches gesteigert und die Verweilzeit entsprechend verkürzt werden.

An sich ist das Prinzip der Siedekühlung bekannt. Man hat auch schon bei Polymerisationen die Reaktionswärme durch Verdampfen von Monomeren abgeführt (vgl. zum Beispiel die USA.-Patentschriften 2 561 226 und 2 978 441). Auf Umsetzungen, bei denen Butadien der am leichtesten flüchtige Bestandteil des Reaktionsgemisches ist, hat man die Siedekühlung jedoch bislang noch nicht angewandt. Dies erscheint verständlich, denn die Eigenschaften von flüssigem und von gasförmigem Butadien ließen einen solchen Versuch nicht aussichtsreich erscheinen. Nach »Chemical Safety Data Sheet SD-55«, Manufacturing Chemists' Association, Inc., S. 10, bildet instabiles Butadien in flüssiger Phase gewöhnlich ein dunkles, gummiartiges, schweres Polymeres. In der Dampfphase hingegen entsteht ein kristallartiges weißes Polymeres, das »pop corn« genannt wird. Bei dem Verfahren nach der Erfindung strömt dampf-

förmiges Butadien dem zurücklaufenden unstabilisierten flüssigen Butadien entgegen. Überraschenderweise wird trotzdem keine Störung durch Bildung von Polymeren beobachtet.

Die Verdampfungswärme des Butadiens beträgt 8 cal/g. Da die genannten Reaktionen nach Literaturangaben mit 300 bis 600 cal/g exotherm sind, muß zur Abführung der Reaktionswärme etwa die dreibis sechsfache Menge des umgesetzten Butadiens verdampft werden.

Das Verfahren nach der Erfindung wird vorteilhaft bei Reaktionen angewendet, die bei Temperaturen zwischen etwa 0 und etwa 200° C, insbesondere zwischen 50 und 150° C ablaufen. Der Druck muß der Reaktionstemperatur so angepaßt sein, daß das Butadien verdampfen kann. Im allgemeinen arbeitet man zwischen 0,5 und 15 Atmosphären, insbesondere zwischen 0,8 und 6 Atmosphären. Häufig wendet man Atmosphärendruck an. Der Reaktionsdruck wird weitgehend durch die Temperatur und die Dimensionen des Siedekühlers bestimmt. Im Idealfall sollte er dem Butadiendampfdruck bei der Kühlertemperatur entsprechen. In der Praxis ist er meistens ein wenig höher.

Man führt das Verfahren nach der Erfindung beispielsweise durch, indem man in ein mit Siedekühler und Überlauf versehenes Reaktionsgefäß laufend Katalysator, Butadien sowie gegebenenfalls andere Reaktionskomponenten und Lösungsmittel einführt und laufend Reaktionsgemisch abnimmt. Das Butadien braucht nicht rein zu sein, es kann vielmehr auch ein rohes, technisches Butadien verwendet werden, sofern die darin enthaltenen Verunreinigungen den chemischen Verlauf des Verfahrens nicht stören. Bei einer konstanten Katalysatorzufuhr kann man mittels der zugeführten Butadienmenge die Reaktionstemperatur regeln. Fällt die Temperatur unter den gewünschten Wert, so wird die Butadienzufuhr gedrosselt. Es steht dann weniger Butadien für die Verdampfung zur Verfügung, so daß die Temperatur ansteigt. Bei zu hoher Temperatur steigert man die Butadienzufuhr. Infolge der stärkeren Verdampfung von Butadien fällt die Temperatur rasch auf den gewünschten Wert ab. Das abgenommene Reaktionsgemisch wird in üblicher Weise aufgearbeitet.

Die in den Beispielen genannten Teile sind Gewichtsteile. Sie verhalten sich zu den Raumteilen wie Gramm zu Kubikzentimeter.

Beispiel 1

(Indirekte Kühlung)

Man führt die Reaktion in einem Druckgefäß durch, das mit Zulaufleitungen für die Ausgangsstoffe, einer Überlaufleitung für das Reaktionsprodukt und einem Rührer ausgestattet ist. Zur Abführung der Reaktionswärme dienen eine innerhalb des Behälters angebrachte und eine auf die Außenwand aufgeschweißte Rohrschlange, die von Kühlwasser mit 17 bis 20° C durchflossen werden.

Als Katalysator wird eine Suspension verwendet, die durch 1stündiges Vermahlen von 0,36 Teilen Aluminiumchlorid, 0,1 Teil Aluminium, 0,02 Teilen Natriumchlorid und 0,14 Teilen Titan-tetrachlorid in 80 Raumteilen Benzol in einer Schwingmühle erhalten wurde. Bei einer Reaktionstemperatur von 80° C und einem Druck von 1,8 atü werden Butadien und Katalysatorsuspension etwa im Raumverhältnis 5:1 bis 6:1 kontinuierlich zugeführt.

Man regelt nun den Reaktionsablauf derart, daß bei voller Kühlleistung Katalysator und Butadien in dem Maße zugeführt werden, daß eine Reaktionstemperatur von 80° C bei 1,8 atü aufrechterhalten wird. Während der ersten 2 Tage wird hierbei ein Durchsatz von 70 Teilen Butadien pro Stunde erzielt, entsprechend einer mittleren Verweilzeit des Katalysators von 2 Stunden. Die Ausbeute an Cyclododecatrien-(1,5,9), bezogen auf umgesetztes Butadien, beträgt 90%.

Nach einer Betriebszeit von 9 Tagen ist bei gleichem Kühlwasserdurchsatz durch Ablagerungen auf den Kühlflächen die Kühlleistung auf 60% des Ausgangswertes gesunken. Die mittlere Verweilzeit des Katalysators beträgt 3,3 Stunden, die Ausbeute an Cyclododecatrien-(1,5,9) 88%. Nach einer Betriebszeit von 22 Tagen beträgt die Kühlleistung nur noch 38%, die Verweilzeit 5,3 Stunden, die Ausbeute an Cyclododecatrien-(1,5,9) 86%.

Beispiel 2

(Direkte Kühlung durch Verdampfung von Butadien)

Man verfährt wie im Beispiel 1, verwendet aber ein Reaktionsgefäß, das an Stelle von Kühlschlangen mit einem Siedekühler versehen, im übrigen aber gleichartig ist. Der Reaktionsdruck, der weitgehend durch die Kühlertemperatur bestimmt ist, beträgt wiederum 1,8 atü. Das bei der exothermen Reaktion verdampfende Butadien wird im Siedekühler kondensiert und wieder in das Reaktionsgefäß zurückgeführt. Man regelt die Butadienzufuhr derart, daß eine konstante Reaktionstemperatur von 80° C aufrechterhalten wird. Fällt die Temperatur unter den gewünschten Wert, so wird die Butadienzufuhr etwas gedrosselt. Es steht dann weniger Butadien für die Verdampfung zur Verfügung, so daß die Temperatur ansteigt. Bei zu hoher Temperatur steigert man die Butadienzufuhr. Infolge der stärkeren Verdampfung fällt die Temperatur rasch auf den gewünschten Wert ab.

Unter diesen Bedingungen wird ein Durchsatz von 120 Teilen Butadien pro Stunde erzielt, entsprechend einer mittleren Verweilzeit des Katalysators von etwa 1,2 Stunden. Nach einer ununterbrochenen Laufzeit von 42 Tagen ist bei konstantem Umsatz keinerlei Verminderung der Kühlwirkung feststellbar. Auf den Kühlflächen kann keinerlei Polymerisatablagerung nachgewiesen werden. Die an der Wandung des Reaktionsgefäßes festgestellte Polymerisatablagerung von etwa 2 Raumteilen beeinträchtigt die weitere kontinuierliche Reaktion praktisch nicht. Die Ausbeute an Cyclododecatrien-(1,5,9) beträgt während der gesamten Betriebsperiode 91,5%.

Patentansprüche:

1. Verfahren zur kontinuierlichen Herstellung von cyclischen Oligomeren des Butadiens-1,3 in flüssiger Phase, wobei Butadien-1,3 der am leichtesten flüchtige Bestandteil des Reaktionsgemisches ist und die Reaktionswärme durch Kühlung abgeführt wird, dadurch gekennzeichnet, daß man die Reaktionswärme durch Verdampfen von Butadien-1,3 abführt, dieses verflüssigt und in die Reaktionszone zurückführt.
2. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß man die Temperatur in der Reaktionszone durch die Zufuhr des Butadiens-1,3 regelt.